

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-305001

(43)Date of publication of application : 18.10.2002

(51)Int.Cl. H01M 4/90

B01J 23/52

B01J 35/02

B01J 37/16

H01M 4/88

H01M 4/92

H01M 8/10

(21)Application number : 2001- (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC

108563 IND CO LTD

(22)Date of filing : 06.04.2001 (72)Inventor : WAKITA HIDENOBU

HOSAKA MASATO

(54) ELECTRODE CATALYST FOR FUEL CELL AND ITS MANUFACTURING

METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode catalyst for a fuel cell to exert a high performance with a small amount of platinum.

SOLUTION: In this electrode catalyst, particles containing platinum and gold are carried on a conductive carbon material in order to reduce the amount of platinum not participating in the reaction, and wherein the inside of the particles is rich in gold and the external surface is rich in platinum. This catalyst is manufactured by preparing colloids by reducing a mixed solution of platinum complex and gold complex, and by making these colloids be carried on the conductive carbon material.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-305001

(P2002-305001A)

(43)公開日 平成14年10月18日 (2002.10.18)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マコ-ト(参考)

H 01 M 4/90

H 01 M 4/90

B 4 G 0 6 9

B 01 J 23/52

B 01 J 23/52

M 5 H 0 1 8

35/02

35/02

H 5 H 0 2 6

37/16

37/16

H 01 M 4/88

H 01 M 4/88

K

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2001-108563(P2001-108563)

(22)出願日

平成13年4月6日 (2001.4.6)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 脇田 英延

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 保坂 正人

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 100072431

弁理士 石井 和郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池用電極触媒およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 少量の白金で高い性能を発揮する燃料電池用
電極触媒を提供することを目的とする。

【解決手段】 反応に関与しない白金を低減させるた
め、白金と金を含む粒子が導電性炭素材料に担持されて
おり、前記粒子の内部が金に富み、前記粒子の外表面が
白金に富んでいる電極触媒。白金錯体および金錯体の混
合溶液を還元してコロイドを調製し、そのコロイドを導
電性炭素材料に担持させることにより製造される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性炭素材料並びにこれに担持された白金および金を含む粒子からなり、前記粒子の内部が金に富み、粒子の外表面が白金に富むことを特徴とする燃料電池用電極触媒。

【請求項2】 白金錯体および金錯体の混合溶液を還元してコロイドを調製する工程、および前記コロイドを導電性炭素材料に担持する工程を有する燃料電池用電極触媒の製造方法。

【請求項3】 金錯体の溶液を還元して金コロイド溶液を形成する工程、前記金コロイド溶液に白金の錯体を溶解した混合液を調製する工程、前記混合液を還元してコロイド溶液を調製する工程、および前記コロイドを導電性炭素材料に担持する工程を有する燃料電池用電極触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高分子電解質型燃料電池などに用いられる燃料電池用電極触媒およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 高分子電解質型燃料電池およびリン酸型燃料電池のカソード触媒としては、白金を含む貴金属をカーボンブラックに担持した触媒が用いられてきた。白金担持カーボンブラックは、一般的には、塩化白金酸水溶液に、亜硫酸水素ナトリウムを加えた後、過酸化水素水と反応させ、生じた白金コロイドをカーボンブラックに担持させ、洗浄後、必要に応じて熱処理することにより調製される。高分子電解質型燃料電池では、白金担持カーボンブラックを高分子電解質溶液に分散させてインクとし、そのインクをカーボンペーパーなどのガス拡散層に塗布し、乾燥して電極が作製される。こうして形成された2枚のガス拡散電極で高分子電解質膜を挟み、ホットプレスをすることにより電解質膜-触媒層接合体(MEA)が製造される。燃料として、炭化水素、メタノールの改質ガスなどを用いる場合、水素および二酸化炭素以外に、数十ppm程度の一酸化炭素が混入する。この一酸化炭素は、アノードの白金触媒を毒すため、アノード用触媒としてはルテニウムと白金を合金化させた触媒が用いられる。ルテニウム上に生成したヒドロキシル基により、白金に吸着した一酸化炭素が酸化され、触媒活性が良好に保たれる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 燃料電池として長期間安定な特性を保つためには、カソードでは、0.3mg/cm²以上のPtが必要であるといわれている。このため、燃料電池の実用化に当たり、高価な白金の使用量を低減することは最重要課題の一つである。このため、白金を微粒子にし、露出表面積をあげることが行われている。しかし、露出白金一原子当たりの酸素還元活性

は、白金粒子が2.5nmになると大きく低下する。これは、このように小さい白金粒子では、エッジ、ステップなど配位不飽和白金原子の割合が相対的に多くなり、これらの白金原子の酸素還元活性が低いためであると考えられている。このため、通常3nm程度の白金を担持させる場合が多い。しかし、白金粒子内に存在するPt原子は、実質上反応に関与せず、有効に働いていない。

【0004】 また、鉄やコバルトの有機錯体を熱処理したもののがカソード用触媒として提案されている。さらに、クロムや鉄などの遷移金属を白金と合金化させた触媒も提案されている。しかし、これらの遷移金属自体は、白金よりも溶解しやすいため、初期特性は十分でも、長期間の使用により遷移金属の溶解が観測される。これらの金属の溶解は、触媒特性を劣化させるだけでなく、電解質であるバーフルオロスルホン酸のカチオンサイトに交換され、プロトン導電性を損なわせる。本発明は、少量の白金で高い性能を發揮する燃料電池用電極触媒を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、電極触媒の白金使用量を低減するため、白金に金を複合化させた触媒金属粒子を用いる。本発明の触媒金属粒子は、粒子内部が白金よりも酸化されにくかつ白金よりも安価である金に富み、外表面が白金に富むことを特徴とする。本発明の燃料電池用電極触媒は、導電性炭素材料並びにこれに担持された白金および金を含む粒子からなり、前記粒子の内部が金に富み、粒子の外表面が白金に富むことを特徴とする。

【0006】 本発明は、白金錯体および金錯体の混合溶液を還元してコロイドを調製する工程、および前記コロイドを導電性炭素材料に担持する工程を有する燃料電池用電極触媒の製造方法を提供する。本発明は、また金錯体の溶液を還元して金コロイド溶液を形成する工程、前記金コロイド溶液に白金の錯体を溶解した混合液を調製する工程、前記混合液を還元してコロイド溶液を調製する工程、および前記コロイドを導電性炭素材料に担持する工程を有する燃料電池用電極触媒の製造方法を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】 白金自体は、粒子表面上で、0.8V vs. NHE弱付近でPtとPtO(もしくはPt(OH)_x)の酸化還元が起こることが知られている。金は、1V付近で表面の酸化還元が起こる。従って、金を触媒粒子の中心部に局在化させ、その外表面を白金粒子で覆うことにより、金属の溶解を抑えつつ、比較的少量の白金で高い触媒活性を発現させることができる。

【0008】 白金と金の合金コロイドの製法としては、例えばT.Yonezawaら(J. Mol. Catal., 83(1993)167.)の方法が報告されている。表面はPtに富み、中心部は

金に富むコロイドは、保護高分子、白金錯体および金錯体を溶解した混合溶液を還元することにより調製することができる。これは、金が白金よりも還元されやすいため起こる。保護高分子としては、ポリ(N-ビニル-2-ビロリドン) (PVP)、ポリアクリル酸ナトリウムやポリビニルアルコールなどを用いることができる。還元剤としては、アルコール、ホルムアルデヒド、水素化ホウ素ナトリウム、水素などを用いることができる。このように、調製したコロイドに、導電性炭素材料であるカーボンブラックを分散させ、pH調製などの操作を行い、コロイドをカーボンブラックに担持させる。その後、保護高分子を除去することが望ましい。保護高分子の除去方法としては、一度不活性ガス雰囲気下で熱処理し、熱分解を進めてから、カーボンブラックの燃焼温度以下の温度で空気中において加熱する方法がある。また、他の方法として、触媒金属粒子を担持したカーボンブラックを高分子電解質と混合して触媒層を形成し、燃料電池を組み立ててから、沸点よりもわずかに低い温度の湯浴中で燃料電池ごと水洗し、溶解させる方法などが挙げられる。

【0009】また、金をコアとし、白金がシェルであるコロイドの製法としては、例えばG.Schmidら (Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 30(1991)874.) の方法や A. Henglein (J. Phys. Chem. B, 104(2000)2201.) の方法が報告されている。具体的には、塩化金酸の水溶液を還元し、金コロイドを調製した後、塩化白金(II)酸カリウムの水溶液を加え、水素で還元するなどの方法により調製することができる。白金コロイドを保護するため、保護高分子としてポリ(N-ビニル-2-ビロリドン)、ポリアクリル酸ナトリウムやp-アニリンスルホン酸ナトリウムなどを用いることができる。還元剤としては、アルコール、ホルムアルデヒド、水素化ホウ素ナトリウム、水素などを用いることができる。このように、調製したコロイドに、導電性炭素材料であるカーボンブラックを分散させ、pH調製などの操作を行い、コロイドをカーボンブラックに担持させる。その後、保護高分子を除去することが望ましい。

【0010】本発明の触媒は、カソード触媒として優れているが、アノード触媒として用いることもできる。燃料ガス中に一酸化炭素や二酸化炭素を含む場合、エアーブリージングをしたり、Ru触媒と組み合わせることにより、白金のCO被毒を抑制することが必要である。

【0011】

【実施例】以下に具体的な実施例を示す。

《実施例1》エタノールと水を体積比でおよそ1:1の割合で混合し、この溶液2.5Lに塩化金酸と塩化白金酸をそれぞれ1mMになるように溶解させた。続いて、分子量が360000であるポリ(N-ビニル-2-ビロリドン)を20mMになるように溶解させ、90°Cで2時間還流させた。こうして、Pt-Auコロイド溶液

を調製した。そして、前記のコロイドの還元中の経時変化を紫外可視吸光分析により調べた。その結果、まず塩化金イオンの吸光が消え、その後金の表面プラズモン吸収が大きくなり、続いて塩化白金イオンの吸収が消えるとともに金の表面プラズモン吸収が小さくなつた。このことから、金がまず主として還元され、その後、金の表面上で白金が主として還元されたことが確認された。

【0012】一方、300mlの水にカーボンブラック(ケッテンEC)を0.98g超音波モジナイザーを用いて分散させた。このカーボンブラック分散液を上記コロイド溶液に加え、これに塩酸を加えることによりコロイドを沈殿させた。塩酸添加量は、遠心分離し、上澄みが無色透明になるまでとした。これをろ過し、100°Cで乾燥した後、窒素気流中300°Cで熱処理し、その後、空気中で200°Cで熱処理した。これを水洗し、さらに110°Cで乾燥させた。以上の操作により、Pt-Auを担持したカーボンブラック(触媒A)を調製した。カーボンブラックとPtとAuの重量比は、50:25:25である。この触媒を高分解能透過型電子顕微鏡により200万倍で観察したところ、平均粒径は2.5nmであった。コロイドを乾燥させ、高分解能透過型電子顕微鏡により観察した結果との比較から、コロイドの粒径が変化しておらず、担持操作により金属粒子が変化していないことがわかった。

【0013】続いて触媒Aの1.0gに水とバーフルオロスルホン酸イオノマーエタノール溶液(旭硝子(株)製のフレミオン: 9wt%バーフルオロスルホン酸イオノマー) 6.5gを加えインクとした。この触媒インクを、Pt 0.15mg/cm²となるように、ドクターブレード法でカーボンペーパーに塗布し、60°Cで乾燥させ、カソードを作製した。一方、カーボンとPtとAuの重量比が46:30:24のPt-Ru担持カーボンブラック(田中貴金属工業(株)製)を用いて調製したインクを、Pt量が0.3mg/cm²となるように、カーボンペーパーに塗布し、乾燥してアノードを作製した。これらのカソードおよびアノードで高分子電解質膜(デュポン社製のナフィオン112膜)を挟み、130°CでホットプレスしてMEA-aを作製した。

【0014】次に、サーベンタイン形状にガス流路を刻んだグラッシーカーボン板で上記のMEAを挟み、その外側を金電極板で挟んだ。これを、面状ヒータおよびフッ素樹脂製絶縁板を介して、ステンレス鋼製端板で挟み、端板同士を締結した。このようにして組み立てた燃料電池を75°Cに保持し、カソードには60°Cの露点となるように加温・加湿した空気を、アノードには70°Cの露点となるように加温・加湿した水素をそれぞれ供給し、酸素利用率40%、水素利用率70%、電流密度0.2A/cm²で作動させたところ、電池電圧0.69Vを示した。

【0015】塩化白金酸の水溶液に亜硫酸水素ナトリウ

ムを加えた後、過酸化水素水を加え、生じた白コロイドをカーボンブラック（ケッテンEC）に重量比50：50の割合で担持した電極触媒Cを調製した。高分解能透過型電子顕微鏡により200万倍で観察したところ、平均粒径は2.6nmであった。次に、この電極触媒Cをカソード触媒に用いて、Pt量が0.3mg/cm²および0.15mg/cm²となるように2種のカソードを作製した。これらのカソードを用いて上記と同様のMEA-bおよびcを作製した。これらのMEAを用いて、上記と同様の電池を組み立て、同条件で作動させたところ、電流密度0.2A/cm²においてそれぞれ0.69Vおよび0.63Vの電池電圧を示した。

【0016】以上の結果から明らかなように、触媒金属粒子の内部が金に富み、外表面が白金に富む触媒を用いることにより、少量の白金で高い性能を得ることができます。

【0017】《実施例2》8リットルの超純水を沸騰させ、これに1.5×10⁻³Mとなるようにクエン酸ナトリウムの1重量%水溶液を加え、沸騰させながら塩化金酸の2.5×10⁻²M水溶液を少しずつ、最終的に3×10⁻⁴Mとなるように、滴下した。その後、さらに1時間沸騰させることにより、金コロイド溶液を調製した。このコロイド溶液に1×10⁻⁴Mの塩化白金(II)酸カリウム水溶液を、金：白金=1：2（モル比）になるように加え、さらに保護高分子としてポリビニルスルホン酸を2×10⁻⁴Mになるように加えた。続いて、この溶液にアルゴンガスをバーリングさせ、溶存酸素を除去した後、水素を5分間バーリングさせた。これを密閉して一晩放置し、白金を還元させた。上記の過程でこのコロイド溶液を紫外可視吸光分析により調べた結果、金コロイドでは表面プラズモン吸収が認められたが、白金の還元により金の表面プラズモン吸収が消えた。このため、金コロイドの生成と、その後の金の表面上での白金の還元が確認された。

【0018】一方、300mlの水にカーボンブラック（ケッテンEC）1.4gを超音波ホモジナイザーを用いて分散させた。このカーボンブラック分散液を上記のコロイド溶液に加え、塩酸を加えることによりコロイドを沈殿させた。塩酸添加量は、遠心分離し、上澄みが*

*無色透明になるまでとした。これをろ過し、100°Cで乾燥した後、窒素気流中300°Cで熱処理し、その後、空気中で200°Cで熱処理した。これを水洗し、さらに110°Cで乾燥させた。以上の操作により、カーボンブラックとPtとAuが50：33：17のPt-Au担持カーボンブラック（触媒F）を調製した。この触媒を高分解能透過型電子顕微鏡により200万倍で観察したところ、平均粒径は6.2nmであった。コロイドを乾燥させ、高分解能透過型電子顕微鏡により観察した結果との比較から、コロイドの粒径が変化しておらず、担持操作により金属粒子が変化していないことがわかった。

【0019】前記の触媒Fを用いて、触媒Aと同様の方法でインクを作製した。このインクを用いて、Pt量が0.15mg/cm²となるように、ドクターブレード法でカーボンペーパーに塗布し、60°Cで乾燥させて、カソードを作製した。これを用いてMEA-aと同様にしてMEA-dを作製し、前記と同条件で電池特性を測定したところ、電流密度0.2A/cm²で電池電圧0.66Vを示した。

【0020】一方、塩化白金(II)酸カリウム水溶液を用いて含浸法でカーボンブラック（ケッテンEC）に白金を担持し、窒素気流中600°Cで熱処理し、水洗、乾燥させて、触媒Hを調製した。カーボンブラックと白金の重量比は、50：50である。これを高分解能透過型電子顕微鏡により200万倍で観察したところ、平均粒径は6.1nmであった。次に、この触媒Hをカソード触媒に用いて、Pt量が0.3mg/cm²および0.15mg/cm²との2種のカソードを作製した。これらのカソードを用いて、上記と同様にしてMEA-eおよびfを作製し、前記と同条件で電池特性を測定したところ、電流密度0.2A/cm²でそれぞれ電池電圧0.65Vおよび0.55Vを示した。以上の結果より、ほぼ同じ粒子径の触媒でも、金属粒子の内部が金で、外表面が白金である触媒を用いることにより、少量の白金で高い性能を得ることができることがわかる。

【0021】

【発明の効果】以上のように本発明の電極触媒を燃料電池のカソード触媒として用いることにより、少量の白金で高い性能を發揮させることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.*

識別記号

F I

マーク (参考)

H 01 M 4/92

8/10

H 01 M 4/92

8/10

F ターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA08A BA08B
BC33A BC33B BC75A BC75B
CC32 DA06 EA01Y EA08
EB19 EC29 FA01 FA02 FA03
FB15 FB16 FB23 FB45
5H018 AA06 AS02 AS03 BB17 EE03
EE05
5H026 AA06 BB00 BB10 EE02 EE05